

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) 2 477 711 (13) C1ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[C03C 3/06 \(2006.01\)](#)[C03C 17/245 \(2006.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 17.08.2016)

(21)(22) Заявка: [2011134172/03](#), 12.08.2011(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.08.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.08.2011

(45) Опубликовано: [20.03.2013](#) Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: V.Belostotsky, *Journal of Non-Crystalline Solids* Volume 202, Issues 1-2, 1 July 1996, Pages 194-197. A.M.Coats, N.Hirose, J. Maar, A.R.West. Tetrahedral Ti4+in the Solid Solution Ba2Ti1+xSi2-xO8 (0≤x≤0,14), *J. Solid-State Chem.*, 1996, 126, p.105. RU 2370464 C2, 20.10.2010. RU 2102347 C1, 20.01.1998. US 20090288448 A1, 26.11.2009.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,
УрФУ, Центр интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

Кортов Всеволод Семенович (RU),
Зацепин Дмитрий Анатольевич (RU),
Зацепин Анатолий Федорович (RU),
Гаврилов Николай Васильевич (RU),
Курмаев Эрнст Загидович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина" (RU)

(54) ЛЕГИРОВАННОЕ КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО С ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ КООРДИНАЦИЕЙ АТОМОВ ТИТАНА

(57) Реферат:

Изобретение касается легированного кварцевого стекла с тетраэдрической координацией атомов титана и может быть использовано при создании оптоэлектронных и светоизлучающих устройств. Легированное кварцевое стекло с тетраэдрической координацией атомов титана представляет собой основу, состоящую из диоксида кремния, с поверхностным слоем, включающим диоксид титана и диоксид кремния. Толщина поверхностного слоя составляет 35-45 нм, поверхностный слой содержит 7-12 мол.% диоксида титана и 93-88 мол.% диоксида кремния, при этом в тетраэдрической координации находится 97÷99% атомов титана. Техническим результатом изобретения является улучшение оптической прозрачности и расширение области использования. 1 табл., 1 ил.

Изобретение относится к легированным кварцевым стеклам с тетраэдрической координацией атомов титана и может быть использовано при создании компонентов

микро- (нано-) и оптоэлектронных устройств.

Известно [Р.Я.Ходаковская. Химия титаносодержащих стекол и ситаллов. Химия, 1978, стр.5], что наличие ионов титана в аморфной структуре кварцевого стекла (SiO_2) оказывает значительное влияние на его физические свойства, например модуль упругости, коэффициент теплового расширения, фото- и катодолюминесценция, оптическое поглощение, пропускание и преломление, электросопротивление. Поэтому легированные титаном кварцевые стекла (полученные путем химического синтеза) применяются в оптике, химической отрасли, высокотемпературной технике, радиоэлектронике. В микро- и оптоэлектронике используется кварцевое стекло с предъявлением к нему высоких требований по стабильности характеристик. Известно также [Р.Я.Ходаковская. Химия титаносодержащих стекол и ситаллов. стр.14], что в подавляющем большинстве кристаллических кислородных соединений титан имеет октаэдрическую координацию. Тетраэдрическая координация примесных ионов титана Ti^{4+} обнаружена, например, в кислородном соединении титана с барием Ba_2TiO_4 [Bland E. Acta Crystallograph., 1961, v.14, p.875-881].

Известен кремнийсодержащий материал в виде минерала фресноита с тетраэдрической координацией атомов титана [A.M.Coats, N.Hirose, J. Maar, A.R.West. Tetrahedral Ti^{4+} in the Solid Solution $\text{Ba}_2\text{Ti}_{1+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0.14$) J. Solid-State Chem. 126, 105 (1996)], полученный путем механической и термической обработки взятых в стехиометрических количествах предварительно высушенных реактивов BaCO_3 , TiO_2 и SiO_2 . В полученном материале общей формулы $\text{Ba}_2\text{Ti}_{1+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0.14$) с тетраэдрической координацией атомов титана четырехвалентные атомы титана (ионы Ti^{4+}) частично замещают атомы кремния в структуре кристаллов, образуя титанокислородные тетраэдры.

Недостатком материала является усложненный химический состав и низкое процентное содержание примесных атомов титана (ионов Ti^{4+}) с тетраэдрической координацией, что не обеспечивает требуемых свойств при создании на основе этого материала функциональных устройств микроэлектроники, оптоэлектроники, нанофотоники, ограничивается область использования материала.

Наиболее близким к предложенному является легированное кварцевое стекло с тетраэдрической координацией атомов титана, представляющее собой основу, состоящую из диоксида кремния, с поверхностным слоем, включающим диоксид титана и диоксид кремния [V.Belostotsky, Journal of Non-Crystalline Solids Volume 202, Issues 1-2, 1 July 1996, Pages 194-197]. Это стекло получено имплантацией ионов титана Ti^+ с энергией 50 кэВ в непрерывном режиме облучения, с дозой облучения $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, при температуре кварцевого стекла 670 К в процессе имплантации с последующим отжигом при температуре 1070÷1100 К.

Наряду с атомами титана в тетраэдрической координации стекло по прототипу включает ионы титана Ti^{2+} и Ti^{3+} , не находящиеся в тетраэдрической координации. В этом случае ухудшается оптическая прозрачность (светопропускание) в области видимого спектра и ближнего ультрафиолетового диапазона. Ограничивается область практического использования стекла.

Задачей изобретения является улучшение оптической прозрачности легированного кварцевого стекла с тетраэдрической координацией атомов титана, расширение области его использования. Для решения поставленной задачи предлагается легированное кварцевое стекло с тетраэдрической координацией атомов титана, представляющее собой основу, состоящую из диоксида кремния, с поверхностным слоем, включающим диоксид титана и диоксид кремния, отличающееся тем, что толщина поверхностного слоя составляет 35-45 нм, поверхностный слой содержит 7-12 мол. % диоксида титана и 93-88 мол.% диоксида кремния, при этом в тетраэдрической координации находится 97÷99% атомов титана.

Новым техническим результатом предложенного легированного кварцевого стекла с тетраэдрической координацией атомов титана является улучшение оптической прозрачности и расширение области использования. Результат обеспечивается тем, что толщина поверхностного слоя стекла составляет 35-45 нм, поверхностный слой содержит 7-12 мол. % диоксида титана TiO_2 и 93-88 мол.% диоксида кремния SiO_2 , при этом в тетраэдрической координации находится 97÷99% атомов титана (Ti^{4+}). Предложенному легированному кварцевому стеклу, обладающему существенными преимуществами в сравнении с известными аналогичными материалами, авторами присвоено наименование «Тисил».

На чертеже изображены рентгеновские абсорбционные спектры предложенного легированного кварцевого стекла. По вертикальной оси отложено нормированное поглощение в условных единицах (усл.ед.), по горизонтальной оси - энергия рентгеновских фотонов (эВ). Указанные спектры приведены для двух образцов кварцевого стекла SiO_2 , имплантированных ионами титана с дозами 5×10^{16} и 1×10^{15} см^{-2} . Кроме того, в качестве базы сравнения приведен соответствующий спектр синтетического фресноита $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, содержащего атомы титана с тетраэдрической координацией [Т.Нёче, Н.-И.Клеебе, R.Brydson. *Philosoph. Magazine*, A 81, 825 (2001)]. Буквами А, Б, В, Г, Д и вертикальными пунктирными линиями обозначены спектральные полосы, в пределах которых сравнение характера кривых свидетельствует о наличии или отсутствии атомов титана с тетраэдрической координацией в полученных образцах легированного кварцевого стекла. Совпадение во всех указанных полосах форм кривых для фресноита и для образца кварцевого стекла, имплантированного ионами титана с дозой 5×10^{16} см^{-2} , позволяет сделать вывод о наличии в этом образце атомов титана с тетраэдрической координацией. Несовпадение в полосах Б и Г форм кривых для фресноита и для образца кварцевого стекла, имплантированного ионами титана с дозой 1×10^{15} см^{-2} , свидетельствует об отсутствии в этом образце атомов титана с тетраэдрической координацией.

В таблице приведены режимы облучения ионами титана и параметры образцов (1, 2, 3) предложенного легированного кварцевого стекла с тетраэдрической координацией атомов титана Ti^{4+} , полученного путем имплантации ионов титана в импульсном режиме.

№ образца	Доза облучения и плотность тока (см^{-2} , мА/см^2)	Энергия ионов титана (кэВ)	Толщина слоя (нм)	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (мол.%)	Ti^{4+} (%)
1	5×10^{16} ; 5	30	39	9/91	98
2	9×10^{16} ; 10	35	45	12/88	99
5	1×10^{16} ; 0,2	25	35	7/93	97

Имплантация ионов титана Ti^{4+} в кварцевое стекло SiO_2 осуществлялась с помощью ионного источника, работающего в импульсном режиме (длительность импульсов 400 мкс, частота повторения 25 Гц), при вышеуказанных значениях дозы облучения, импульсной плотности тока и энергии ионов. Температура кварцевого стекла поддерживалась постоянной в диапазоне $250 \div 300^\circ\text{C}$.

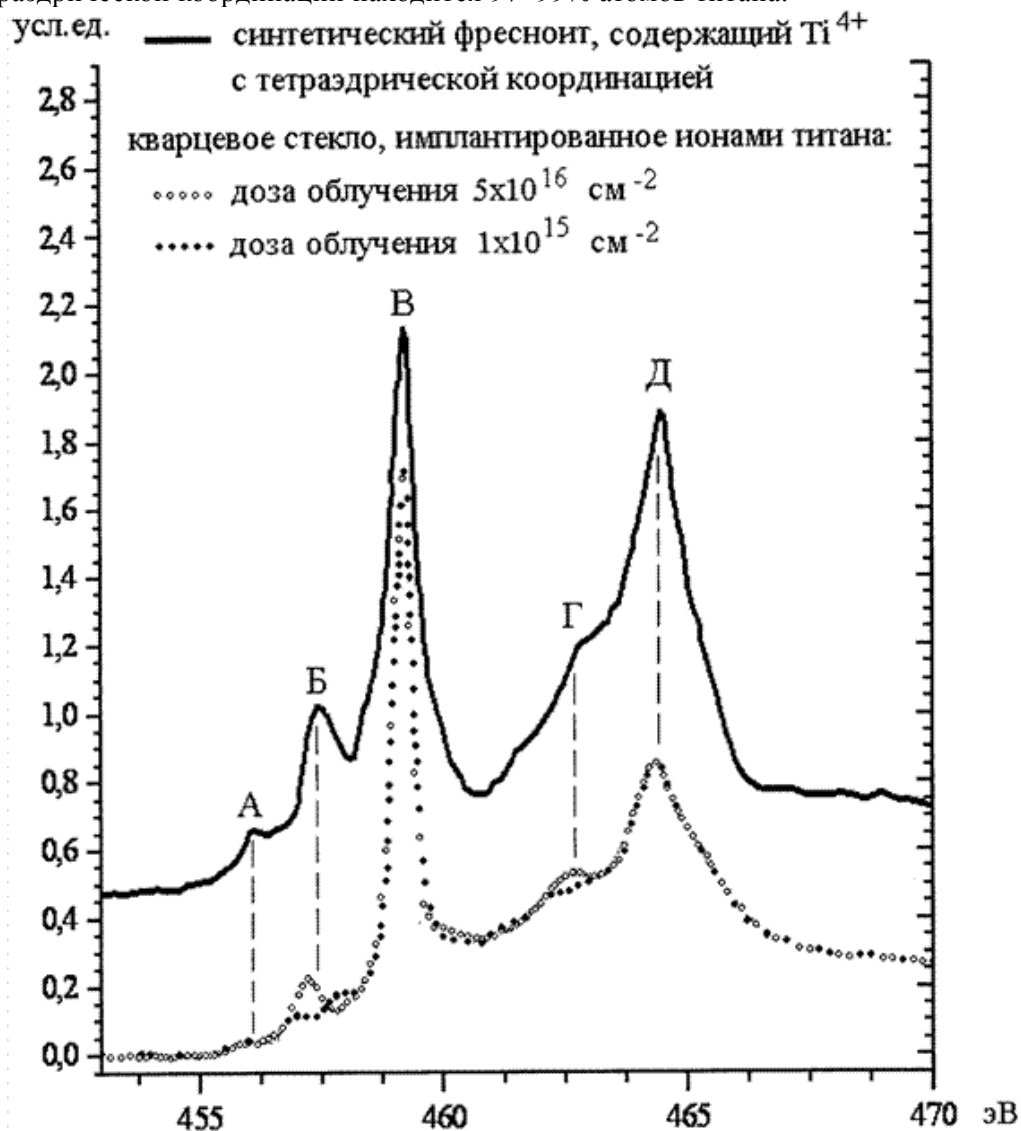
Полученные образцы легированного кварцевого стекла представляют собой плоскопараллельные пластины площадью 1 см^2 , толщиной 3 мм с поверхностью оптического качества. Поверхностный слой каждого образца указанной в таблице толщины содержит диоксид титана и диоксид кремния, нижележащая основа образца состоит из диоксида кремния. Характеристический размер структурной единицы импульсно-имплантированного ионами титана кварцевого стекла, а именно титаноокислородного тетраэдра, составляет $10 \div 12 \text{ \AA}$ (примерно 1 нм). Рентгеновский абсорбционный спектр предложенного кварцевого стекла, приведенный на чертеже (доза облучения $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$), полностью соответствует приведенному на этом же чертеже абсорбционному спектру фресноита, также включающего атомы титана с тетраэдрической координацией.

Легированное кварцевое стекло с тетраэдрической координацией атомов титана по прототипу [V.Belostotsky, *Journal of Non-Crystalline Solids* Volume 202, Issues 1-2, 1 July 1996, Pages 194-197] содержит оптические полосы поглощения 1,77 эВ, 2,8 эВ и 3,95 эВ, обусловленные наличием в этом стекле ионов титана Ti^{2+} и Ti^{3+} , находящихся не в тетраэдрической координации, что ухудшает оптическую прозрачность стекла. Полученные образцы легированного кварцевого стекла с тетраэдрической координацией атомов титана не содержат упомянутых ионов титана, вследствие чего предложенное стекло имеет улучшенную оптическую прозрачность. Это обеспечивает возможность использования предложенного стекла для изготовления планарных волноводов для интервала длин волн $300 \div 800 \text{ нм}$.

Формула изобретения

Легированное кварцевое стекло с тетраэдрической координацией атомов титана, представляющее собой основу, состоящую из диоксида кремния, с поверхностным слоем, включающим диоксид титана и диоксид кремния, отличающееся тем, что толщина поверхностного слоя составляет 35-45 нм, поверхностный слой содержит 7-

12 мол.% диоксида титана и 93-88 мол.% диоксида кремния, при этом в тетраэдрической координации находится 97÷99% атомов титана.



ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **13.08.2013**

Дата публикации: [10.07.2014](#)